Über
Isobutyl-Methyl-Pinakon
und dessen
Spaltungs-Producte
mit
verdünnter Schwefelsäure.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doctorwürde
verfasst und der
hohen philosophischen Facultät der Universität Würzburg
vorgelegt von

Ferdinand Bergmann
aus
Wiesbaden.

Würzburg.
Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1883.

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. **Wislicenus**, unter dessen Leitung ich diese Arbeit im chemischen Laboratorium der kgl. Universität Würzburg ausgeführt habe, sage ich hiemit meinen herzlichsten Dank sowohl für die mir im reichsten Maasse geleisteten Unterstützungen, als auch für das mir stets erwiesene Wohlwollen

Wie zuerst von *Fittig*, späterhin von *Staedeler*, *Friedel* und Anderen nachgewiesen wurde, entstehen durch Reduktion der Ketone mit Natriumamalgam oder Natrium bei Gegenwart von Wasser secundäre Alkohole. Zugleich findet hierbei, jedoch in geringer Menge, eine Condensation zweier Ketonmolecule statt unter Bildung von Glycolen, welche zweimal die tertiäre Gruppe $R_2C(OH)$ enthalten. Diese Verbindungen werden mit dem Namen der Pinakone bezeichnet.

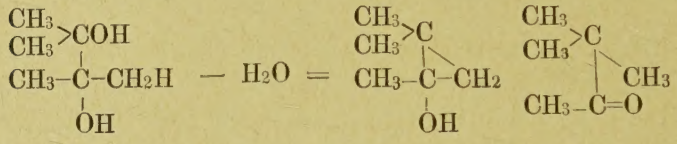
Charakteristisch für jene Körper ist das Verhalten gegen verdünnte Säuren beim Erhitzen, indem dieselben, wie zuerst von *Butleroff*[1]) nachgewiesen wurde, unter eigenthümlicher molecularer Umlagerung und unter Abspaltung eines Molecules Wasser in Pinakoline, das heisst in Ketone übergehen, welche eine tertiäre Alkylgruppe enthalten.

$$\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ | \quad\ | \\ HOC{-}{-}COH \\ | \quad\ | \\ CH_3\ CH_3 \end{array} - H_2O = \begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ | \quad\ | \\ OC{-}{-}C{-}CH_3 \\ \quad\quad\ | \\ \quad\quad CH_3 \end{array}$$

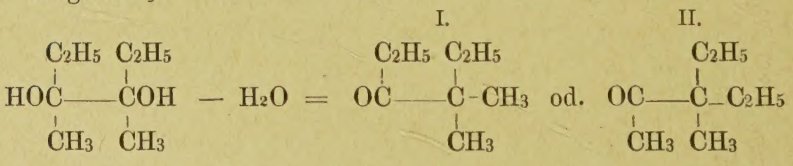
In welcher Weise diese Reaction vor sich geht, ist bis jetzt noch nicht genügend aufgeklärt. *Erlenmeyer*[2]) nimmt an, dass an der unter dem Einfluss der verdünnten Säure erfolgenden Wasserabspaltung eine Alkylgruppe derart

[1]) Annalen 174, 125.
[2]) Berl. Ber. 14, 322.

participirt, wie es aus nachfolgender Gleichung ersichtlich ist, und so ein tertiärer Alkohol entsteht, in welchem zwei Affinitäten des Carbinolradicales ≡COH durch zwei Affinitäten von zwei mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen gesättigt werden, und glaubt, dass ein solcher tertiärer Alkohol nicht existenzfähig ist, sondern sich im Moment seines Entstehens unter Wanderung des Hydroxylwasserstoffs in Keton umsetzt.



Complicirter verläuft die Reaction bei solchen Pinakonen, welche nicht wie das oben erwähnte nur Methylgruppen, sondern unter einander verschiedene Alkylreste an den mit Hydroxyl verbundenen Kohlenstoffatomen angelagert enthalten. Unter diesen Umständen sind dann, wie folgendes Schema zeigt, je nach der Wanderung der einen oder der anderen Alkylgruppe folgende isomere Pinakoline möglich:[1])



Eine Gesetzmässigkeit, nach der bei bestimmter Constitution des zu spaltenden Pinakons die Wanderung der einen oder der anderen Gruppe erkannt werden kann, ist bis jetzt nicht nachgewiesen. Ebensowenig ist mit Sicherheit entschieden, dass wirklich immer nur eins der zu er-

---

[1]) Annalen 185,126. Von *Lawrinowitsch* untersucht, liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Pinakolin I.

wartenden Pinakoline, und, nie beide, wenn auch in quantitativ sehr verschiedenen Verhältnissen, zu gleicher Zeit entstehen.

Dieses eigenthümliche Verhalten der Pinakone gegen verdünnte Säuren, welches dieselben von den anderen zweisäurigen Alkoholen, den eigentlichen Glycolen, leicht unterscheiden lässt, war bisher nur an den einfacher constituirten Verbindungen dieser Art studirt worden. Es war desshalb nicht uninteressant, die Einwirkung von verdünnten Säuren auch auf Pinakone complicirterer Zusammensetzung auszudehnen, und zwar namentlich auf solche, bei denen vielleicht in Folge Vorhandenseins von Isoalkylgruppen, welche an tertiäre Kohlenstoffatome locker gebundene Wasserstoffatome enthalten, eine weiter gehende Spaltung eintreten könnte. Es wäre dann unter diesen Umständen nicht unmöglich, dass beide Sauerstoffatome der Alkoholhydroxylgruppen mit ihrem Hydroxylwasserstoff und zwei weiteren im Molecul der Verbindung enthaltenen, locker gebundenen Wasserstoffatomen, zwei Molecule Wasser bildend, austräten, und als Endproduct der Reaction ein ungesättigter Kohlenwasserstoff resultirte, welcher eine dem Pinakon gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen besitzen müsste.

Durch diese Vermuthungen, welche nach einem vorläufig angestellten Versuch grosse Wahrscheinlichkeit für sich hatten, angeregt, unternahm ich auf Wunsch des Herrn Professor Dr. *Wislicenus* nachfolgende Arbeit. Der Plan derselben ist kurz der, von einem complicirten Keton, „dem Isobutylmethylketon“ ausgehend durch Behandlung desselben mit nascirendem Wasserstoff das Isobutylmethylpinakon darzustellen, dieses mit verdünnter Schwefelsäure zu erhitzen, und die dann entstandenen Spaltungsproducte einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen.

Der bequemeren Orientirung halber will ich im Folgenden eine kurze Uebersicht über die Anordnung des Materiales folgen lassen.

I. Darstellung des Ausgangsmateriales.

a. Isopropylacetessigester

$CH_3.CO.CH(C_3H_7)COO.C_2H_5$.

b. Isobutylmethylketon

$(CH_3)_2.CH.CH_2.CO.CH_3$.

II. Isobutylmethylpinakon

$C_{12}H_{26}O_2$.

III. Spaltung des Isobutylmethylpinakons.

a. Isobutylmethylpinakolin

$C_{12}H_{24}O$.

α. Reduction des Pinakolins.

β. Oxydation des Pinakolins.

b. Ungesättigter Kohlenwasserstoff

$C_{12}H_{22}$.

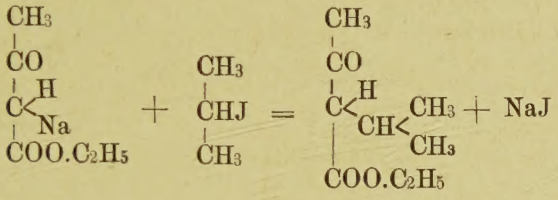
α. Halogenverbindungen des Kohlenwasserstoffs.

β. Reduction des Kohlenwasserstoffs.

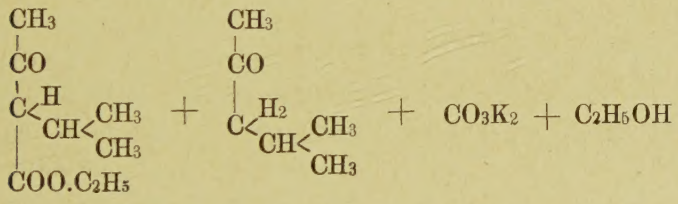
γ. Oxydation des Kohlenwasserstoffs.

I. Gewinnung des Ausgangsmateriales.

Als Ausgangsmaterial diente Isopropylacetessigester. Derselbe war nach dem im hiesigen Laboratorium üblichen Verfahren von *Conrad* und *Limpach*[1]) durch Einwirkung von Isopropyljodür auf Natracetessigester dargestellt.



Aus diesem zweimal fractionirten, zwischen 195° und 205° siedenden Ester erhielt ich nach der von *Wislicenus*[2]) angegebenen Methode durch Verseifung mit Kaliumhydrat das Isobutylmethylketon.



In Anwendung kam hiebei eine 20%ige wässrige Kalilösung, mit welcher der Ester längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt wurde. Das entstandene Keton wurde abdestillirt, von dem mit übergegangenen Wasser getrennt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann öfter fractionirt, bis dasselbe ziemlich constant zwischen 112° und 120° überging.

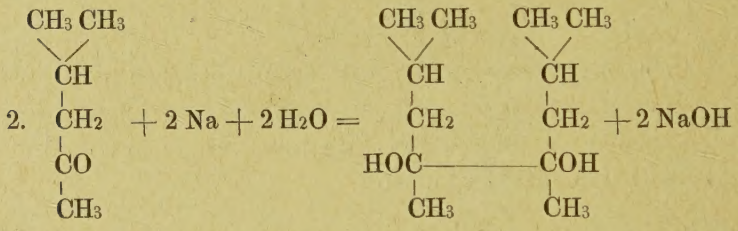
---

[1]) Annalen 192, 153.

[2]) Annalen 190, 257.

II. Darstellung des Isobutylmethylpinakons.

Das in der eben beschriebenen Weise erhaltene Isobutylmethylketon wurde zur Darstellung des Pinakons mit dem doppelten Volum Aether gemischt, diese Mischung dann in einer in kaltem Wasser stehenden Glasflasche über eine wässrige Sodalösung geschichtet, und nun nach und nach unter öfterem Umschütteln die zur Reaction nöthige Menge Natrium eingetragen. — Die Bildung des Isobutylmethylpinakons erfolgt gemäss nachstehender Gleichung:



Nachdem die Reaction beendet, wurde das überstehende Oel von der wässrigen Natronlösung mittelst eines Scheidetrichters getrennt und der überschüssige Aether vom Wasserbade abdestillirt. Der hierbei bleibende Rückstand enthielt der Hauptsache nach den dem Isobutylmethylketon entsprechenden secundären Alkohol, das Isobutylmethylcarbinol, und nur geringe Mengen (circa 10—12 %) Isobutylmethylpinakon. Zur Trennung dieser beiden Körper wurde das Ganze zunächst mit Kaliumcarbonat entwässert und dann fractionirt. In den niedrigsten Fractionen bis 127° fand sich etwas unverändertes Keton. Zwischen 127°—134° destillirte das Carbinol über, während zuletzt die Temperatur rasch bis 235° stieg, und nun bis 250° das Pinakon als dickes, schwach gelb gefärbtes Oel überging. Durch sehr häufiges Destilliren dieser Fraction erhielt ich schliesslich

das reine Pinakon als eine farblose, schwach riechende, bei 243° constant übergehende, dickliche Flüssigkeit, die nur bei langem Stehen in der Winterkälte in Form kleiner Nadeln krystallinisch erstarrte. Der Schmelzpunkt dieser Krystalle lag bei etwa 15°. — Mit Wasser liefert das Pinakon keine Verbindung, sondern ist in diesem Lösungsmittel so gut wie unlöslich.

Wie folgende Analysenresultate zeigen, stimmen dieselben mit der Formel des Isobutylmethylpinakons überein.

1. 0,1788 gr Subst. lieferten 0,4657 gr CO_2 u. 0,2073 gr H_2O
2. 0,2013 gr „ „ 0,5280 gr „ „ 0,2342 gr „

Berechnet für $C_{12}H_{26}O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 71,28 %	C = 71,03 %	71,53 %
H = 12,87 „	H = 12,88 „	12,92 „
O = 15,85 „		
100,00 %.		

Um für die nachfolgende Untersuchung grössere Mengen dieses Pinakons erhalten zu können, ohne jedesmal vom Isopropylacetessigester ausgehen zu müssen und erst durch Verseifung aus letzterem wieder Keton zu erhalten, wurde der Versuch gemacht, das bei der Darstellung des Pinakons in grösserer Quantität erhaltene Isobutylmethylcarbinol durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wieder in Keton zu verwandeln. Ausgezeichnete Ausbeuten ergab in dieser Beziehung das von *Wagner* und *Saytzeff*[1]) angewandte Verfahren. Dasselbe beruht darauf, dass man die berechnete Menge einer 8%igen Lösung von saurem chromsaurem Kalium in zwei Hälften theilt. Die eine derselben wird mit der für die Reaction nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt und hierauf langsam zu der in einem Kolben am Rück-

[1]) Annalen 175, 369.

flusskühler befindlichen Mischung der anderen Hälfte der Kaliumbichromatlösung mit dem zu oxydirenden Carbinol zufliessen gelassen. Die Masse erwärmt sich anfangs von selbst, die Reaction wird aber dann durch Erhitzen auf dem Wasserbade vollendet. Nach Abscheidung und Fractionirung des überstehenden Oeles erhält man in fast quantitativer Ausbeute das Keton in reinem Zustande wieder, und kann man dasselbe direct zur Darstellung neuer Pinakonmengen verwenden.

III. Spaltung des Isobutylmethylpinakons mit verdünnter Schwefelsäure.

Zur Spaltung des Isobutylmethylpinakons wurde dasselbe mit der etwa zehnfachen Menge verdünnter Schwefelsäure (10%ig) in einem Kolben längere Zeit am Rückflusskühler gekocht. Das überstehende Oel wurde dann von der wässrigen Schwefelsäure getrennt, mit Kaliumcarbonat entwässert und destillirt. Nach sehr häufigem Fractioniren der übergegangenen Destillate konnten nun neben wenig unverändertem Pinakon zwei Körper erhalten werden, von denen der in vorwiegender Quantität entstandene zwischen 180°—190°, der andere dagegen zwischen 205°—215° überging. Diese beiden Reactionsproducte von einander zu trennen, war wegen der allzu naheliegenden Siedepunkte mit sehr grossen Schwierigkeiten verknüpft, namentlich da auch keine andere Trennung als die des fractionirten Destillirens in Anwendung kommen konnte.

Um daher wenigstens die Einwirkungsweise der verdünnten Schwefelsäure überhaupt, sowie auch die Natur der beiden erhaltenen Körper näher kennen zu lernen, wurde zunächst durch mehrere vorläufige Analysen festgestellt, dass dem zwischen 180°—190° siedenden Oel wahrscheinlich die Formel $C_{12}H_{22}$, dem andern zwischen 205°—215° über-

gehenden dagegen die Formel $C_{12}H_{21}O$ zukommt. Der erstere Körper wäre somit ein ungesättigter Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2}, und der letztere ein dem Pinakon entsprechendes Isobutylmethylpinakolin. Ob die Bildung beider Körper aus dem Pinakon neben einander stattfindet, oder ob vielleicht bei der Einwirkung der verdünnten Säure zunächst nur das Pinakolin gebildet wird, welches dann erst in secundärer Reaction unter Verlust eines weiteren Molecules Wasser in den Kohlenwasserstoff übergeht, wird durch folgende Versuche klar gestellt werden.

Erhitzt man nämlich die aus Isobutylmethylpinakolin bestehende, durch sehr häufiges Destilliren möglichst gereinigte Fraction 205°—215° längere Zeit weiter mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt keine Spaltung mehr ein; denn beim Fractioniren des wieder abgeschiedenen Oeles lag der Siedepunkt desselben ganz in den nämlichen Grenzen wie vorher. Eine Veränderung kann mithin nicht stattgefunden haben. Ebenso widerstandsfähig verhielt sich auch das Pinakolin gegen 20%-, 30%- und 40%tige Schwefelsäure — ja sogar beim Erhitzen mit diesen concentrirteren Säuren in zugeschmolzenen Röhren auf 150°.

Nach den Resultaten dieser Versuche muss also das Isobutylmethylpinakon beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in neben einander stattfindenden Reactionen, theils unter Abspaltung eines und theils zweier Molecule Wasser, gemäss folgender Gleichungen zerfallen:

$$\begin{cases} C_{12}H_{26}O_2 = C_{12}H_{24}O + H_2O \\ C_{12}H_{26}O_2 = C_{12}H_{22} + 2\ H_2O. \end{cases}$$

Die Art und Weise der Reindarstellung, sowie auch die weiteren Eigenschaften des Isobutylmethylpinakolins und des ungesättigten Kohlenwasserstoffs mögen im Folgenden näher erörtert werden.

a. Isobutylmethylpinakolin.

Das durch nochmaliges Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure und öfterem Destilliren von Kohlenwasserstoff und unverändert gebliebenem Pinakon möglichst befreite Pinakolin wurde zur vollständigen Entfernung etwa noch beigemischten Wassers öfter über Bariumoxyd destillirt. Die Hauptmenge ging hierauf ziemlich constant zwischen 208°—214° über.

Nachfolgende Analysen bewiesen mir die Reinheit dieser Fraction in genügendem Maasse und liessen keinen Zweifel darüber, dass hier wirklich das erwartete Isobutylmethylpinakolin von der Formel $C_{12}H_{24}O$ vorlag.

1. 0,1490 gr Subst. lieferten 0,4258 gr CO_2 u. 0,1733 gr H_2O
2. 0,1373 gr „ „ 0,3914 gr „ „ 0,1588 gr „

Berechnet für C_{12} $H_{24}O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C = 78,26 %	C = 77,93 %	77,75 %
H = 13,04 „	H = 12,92 „	12,85 „
O = 8,70 „		
100,00 %.		

Was nun die Eigenschaften dieses reinen Pinakolins betrifft, so ist dasselbe eine leicht bewegliche, angenehm riechende, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkte 208°—214°, welche unterhalb 0° etwas dickflüssig wird, ohne jedoch selbst bei stärkerer uud länger andauernder Abkühlung ihren Aggregatzustand zu verändern. Mit saurem schwefligsaurem Natrium liefert es keine krystallinische Verbindung, was dafür spricht, dass dasselbe zu den Ketonen gehört, welche die Atomgruppe CH_3—CO— nicht enthalten.

α. Reduction des Isobutylmethylpinakolins.

Zur näheren Charakterisirung des Isobutylmethylpinakolins als wirkliches Keton, versuchte ich durch Einwirkung von nascirendem Wasserstoff die Darstellung des um zwei Wasserstoffatome reicheren Reductionsproductes. Es müsste hierbei ein secundärer Alkohol, der Isobutylmethylpinakolinalkohol von der Formel $C_{12}H_{25}.OH$ erhältlich sein.

Zu diesem Zweck wurden etwa 3—4 gr Pinakolin in Aether gelöst, diese Lösung dann in einem Kölbchen über Wasser geschichtet und nun unter Abkühlung die berechnete Menge Natrium eingetragen. Nachdem die Reaction vollendet, wurde die aetherische Lösung von der wässrigen Natronlauge getrennt, der Aether abdestillirt und der bleibende ölige Rückstand über Bariumoxyd getrocknet. Nach darauffolgendem öfteren Destilliren erhielt ich ein dickflüssiges, bei 215°—220° siedendes Oel, welches bei der Analyse folgende Zahlen ergab.

0,1231 gr Subst. lieferten 0,3518 gr CO_2 u. 0,1476 gr H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{26}O$		Gefunden	
C =	77,42 %	C =	77,94 %
H =	13,98 „	H =	13,32 „
O =	8,60 „		
	100,00 %.		

Vergleicht man diese Analysenresultate mit denen, die bei der Analyse des Pinakolins erhalten wurden, so ergibt sich, dass durch die Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf das Pinakolin der Kohlenstoffgehalt des letzteren zwar ziemlich unverändert, der Wasserstoffgehalt desselben dagegen etwas gestiegen ist. In Anbetracht dieser Thatsachen, sowie auch des Umstandes, dass der Siedepunkt des Reduc-

tionsproductes um einige Grade höher liegt, als der des reinen Pinakolins, darf man wohl annehmen, dass die Bildung des erwarteten Pinakolinalkohols stattgefunden, dass aber das erhaltene Reductionsproduct im Allgemeinen noch aus einem Gemisch des Pinakolinalkohols mit unverändert gebliebenem Pinakolin bestand. Die Quantitäten des zu Gebote stehendeu Materiales reichten leider nicht aus, ein reineres Präparat darstellen zu können.

β. Oxydation des Isobutylmethylpinakolins.

Zur Entscheidung der Frage über die Structur des Isobutylmethylpinakolins unterwarf ich dasselbe der Oxydation nach der von *Popoff*[1]) angegebenen Methode. — Das mit dem Gemenge von Kaliumbichromat, Schwefelsäure und Wasser versetzte Pinakolin wurde in einem mit umgekehrtem Kühler verbundenen Kolben längere Zeit über freiem Feuer erhitzt. Zum Nachweis der bei der Reaction möglicher Weise entstehenden Kohlensäure leitete ich die dem Kühler entweichenden Gase durch Barytwasser. Die Oxydation ging nur sehr träge vor sich und war nach fünftägigem Kochen noch nicht vollendet. Die Menge gebildeter Kohlensäure war nach dieser Zeit im Verhältniss zur oxydirten Substanz schon so beträchtlich, dass dieselbe den grösseren Theil der entstandenen Oxydationsproducte auszumachen schien. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis die Oxydationsflüssigkeit dunkelgrün geworden und der Farbe nach nur noch wenig unverbrauchte Chromsäure enthalten konnte. Hiernach wurde destillirt und das schwach sauer reagirende Destillat, nach dem Entfernen eines mit übergegangenen Oeles, welches unoxydirtes Pinakolin darstellte, mit reinem Calciumcarbonat neutralisirt. — Eine Prüfung des Destillationsrückstandes auf höhere, schwer flüchtige Fettsäuren hatte ein negatives Resultat.

[1]) Annalen 161, 291; — 162, 151.

Was die weitere Untersuchung des mit Calciumcarbonat neutralisirten Destillates betrifft, so wurde dasselbe zunächst bis auf etwa 20 cc eingedampft, dann filtrirt und mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Die einzelnen Fällungen wurden nach gutem Auswaschen aus heissem Wasser umkrystallisirt, die ausgeschiedenen Silbersalze zwischen Fliesspapier gepresst und darauf im Vacuum bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Die Analyse dieser Silbersalze ergab folgendes Resultat:

Fraction I. 0,0452 gr Ag Salz lieferten 0,0245 gr Ag.
„ II. 0,1300 „ „ „ „ 0,0821 „ „
„ III. 0,1865 „ „ „ „ 0,1180 „ „

Gefunden:

Fraction I = 54,20% Ag
„ II = 63,15% „
„ III = 63,27% „

Berechnet:

$C_2H_3AgO_2$ enthält 64,67% Ag.
$C_3H_5AgO_2$ „ 59,66% „
$C_4H_7AgO_2$ „ 55,38% „
$C_5H_9AgO_2$ „ 51,67% „

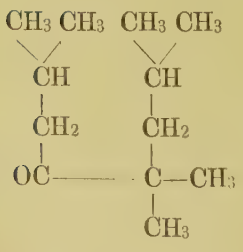
Nach diesen gefundenen Zahlen enthielt Fraction I wahrscheinlich neben geringen Mengen von Essigsäure eine Valeriansäure, und zwar dem ausserordentlich intensiven Geruch nach Isovaleriansäure; die beiden letzten Fractionen dagegen neben geringen Mengen von Isovaleriansäure nur Essigsäure.

Das Isobutylmethylpinakolin wäre somit bei der Oxydation hauptsächlich in Kohlensäure und in verhältnissmässig geringere Mengen von Essigsäure und Isovaleriansäure gespalten worden.

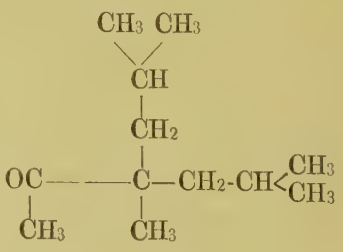
Ein Schluss über die Constitution des in Frage stehenden Pinakolins kann aus diesen Resultaten leider nicht gezogen werden. Vor allen Dingen war auch die Quantität der zu Gebote stehenden Substanz zu gering, einen Oxydationsversuch in grösserem Maassstabe vornehmen zu können, und die dann entstandenen Fettsäuren einer genaueren Trennung zu unterwerfen. Ausserdem tritt auch, wie vorliegender Versuch deutlich zeigt, einer vollständigeren Untersuchung der Oxydationsproducte der Missstand entgegen, dass in Folge der relativ grossen Beständigkeit des Pinakolins, anfänglich gebildete höhere Fettsäuren der Einwirkung des Oxydationsgemisches zu sehr ausgesetzt sind, und als weniger widerstandsfähig sofort weiter in Kohlensäure und Essigsäure gespalten werden. Von der Isovaleriansäure z. B. ist ja bekannt, dass dieselbe von Chromsäuregemisch ziemlich leicht zu Kohlensäure und Essigsäure oxydirt wird. Aus diesem Grunde ist es daher auch hier bei diesem Versuche sehr erklärlich, dass neben unverändert gebliebener Substanz viel Kohlensäure und relativ wenig Fettsäuren erhalten wurden.

Nach den möglichen Structurformeln des in Frage stehenden Pinakolins sind je nach der bei der Bildung aus dem Pinakon stattgefundenen Wanderung der einen oder der anderen Alkylgruppe folgende zwei Fälle denkbar:

I.



II.



Welche dieser Formeln für das erhaltene Pinakolin die wahrscheinlichere ist, muss vorläufig unentschieden bleiben, da die oben erhaltenen Oxydationsproducte für beide Formeln gleich gut möglich sind. Für die erstere spräche allerdings, wenn die Annahme, dass nur solche Ketone welche die Gruppe $CH_3—CO—$ enthalten, sich mit saurem Natriumsulfit verbinden, allgemein gültig ist, der bereits früher erwähnte Umstand, dass vorliegendes Pinakolin mit obigem Reagens unverändert bleibt.

b. Ungesättigter Kohlenwasserstoff.

Die bei der Spaltung des Isobutylmethylpinakons mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene, zwischen 180°—190° übergehende Fraction wurde, nachdem ich dieselbe durch sehr häufiges Destilliren möglichst gereinigt, mit fein zerschnittenem Natrium in zugeschmolzenen Röhren auf 150°—180° erhitzt. Das auf diese Weise gereinigte und noch mehrmals über Natrium fractionirte Oel hatte allerdings constanteren Siedepunkt, ergab aber bei der Analyse Zahlen, die noch auf eine geringe Verunreinigung durch sauerstoffhaltige Körper schliessen liessen. Um daher auch diese zu entfernen, war es nöthig, das Oel nochmals mit einem starken Ueberschuss fein zerschnittenen Natriums in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen. Die Temperatur wurde diesmal auf 250°—270° gesteigert und auf dieser Höhe circa 10 Stunden lang erhalten. Nach nunmehrigem öfteren Destilliren resultirte endlich ein zwischen 183°—186° ziemlich constant übergehender Körper, der bei der Analyse folgende Zahlen lieferte.

1. 0,1491 gr Subst. lieferten 0,4688 gr CO_2 u. 0,1801 gr H_2O
2. 0,1355 „ „ „ 0,4273 „ „ „ 0,1630 „ „
3. 0,1685 „ „ „ 0,5310 „ „ „ 0,2032 „ „

Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	85,75 %	86,01 %	85,94 %
H =	13,42 %	13,36 %	13,39 %
	99,17 %	99,37 %	99,33 %

Berechnet für $C_{12}H_{22}$

C =	86,75 %
H =	13,25 %
	100,00 %

Nach diesen Resultaten ist wohl kein Zweifel, dass der neue Körper wirklich obiger Formel entspricht. Eine vollständigere Reinigung dieses wahrscheinlich noch durch Spuren von Pinakolin verunreinigten Kohlenwasserstoffs gelang mir leider nicht.

Was die Eigenschaften dieses ungesättigten Kohlenwasserstoffs betrifft, so ist derselbe eine in Wasser unlösliche, leicht bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, welche zwischen 183°—186° unzersetzt siedet. Mit ammoniakalischer Silbernitrat- und Kupferchlorürlösung liefert er keine Verbindungen; — derselbe kann somit kein dem Allylen $CH_3—C\equiv CH$, sondern eher dem Allen $CH_2=C=CH_2$ ähnliches Homologe sein. — Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf den Kohlenwasserstoff sehr leicht unter ziemlich starker Wärmeentwicklung und sodann erfolgender Bräunung und Zersetzung ein. Ebenso reagiren concentrirte und verdünnte Salpetersäure (letztere beim Erwärmen) auf denselben ziemlich leicht, jedoch scheint hierbei nicht, wie anfangs vermuthet, ein Nitroproduct zu entstehen, sondern nur Oydation stattzufinden.

Bei längerem Aufbewahren des Kohlenwasserstoffs in selbst sehr gut verschlossenen Gefässen findet, wenn auch langsam, unter starker Verdickung des anfangs leicht beweglichen Oeles eine Polymerisation statt. Werden diese

Polymerisationsproducte der Destillation unterworfen, so erhält man unter schwacher Zersetzung Fractionen bis über 300°. Ein bestimmter Siedepunkt konnte jedoch nicht beobachtet werden. — Auf eine genauere Untersuchung der erhaltenen Destillate musste ich der sehr geringen Quantitäten halber verzichten.

α. Halogenverbindungen des ungesättigten Kohlenwasserstoffs.

Reines trockenes, in absolutem Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom wirkt auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff unter ziemlich heftiger Reaction und sehr starker Bromwasserstoffentwicklung ein. Wendet man statt des reinen Kohlenwasserstoffs auch eine Lösung desselben in Schwefelkohlenstoff an und kühlt dieselbe vorher auf etwa —10° ab, so resultirt bei langsamem Zusatz der Bromlösung ohne nennenswerthe Erwärmung eine farblose Flüssigkeit, die in Folge des bei der Reaction entstandenen Bromwasserstoffs sehr stark raucht. Zur Entfernung des letzteren, sowie auch des in geringem Ueberschuss zugesetzten Broms war es nöthig, das Ganze so lange neben Natronkalk und Paraffin in einem Exsicator verweilen zu lassen, bis nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs ein nicht mehr rauchendes, schwach gelb gefärbtes, dickflüssiges Oel zurückblieb. Dasselbe ergab, nachdem es noch mehrere Tage im Vacuum gestanden, bei der Analyse folgenden Bromgehalt:

0,3585 gr Subst. lieferten 0,4529 gr AgBr.

Gefunden Br = 53,75 %.

Zur Controle, ob bei längerem Stehen im Vacuum sich der Bromgehalt nicht weiter verändere, wurde obiges Bromid noch cr. eine Woche länger im Exsicator gelassen.

Eine alsdann ausgeführte Analyse ergab einen bedeutend geringeren Bromgehalt.

0,3159 gr Subst. lieferten 0,3154 gr AgBr.

Gefunden Br = 42,48 %.

Nach diesen so sehr differirenden Zahlen und den ebenfalls ungünstig ausgefallenen Resultaten einiger weiteren Versuche, kam ich zu dem Schlusse, dass in dieser Weise kein Körper von constanter Zusammensetzung erhältlich sei. Ich versuchte desshalb durch Destilliren des Bromides im Vacuum ein reineres Product zu gewinnen; aber auch hierbei konnten, wie nachfolgende Analysen zeigen, keine zur Theorie stimmenden Zahlen erhalten werden. Die Substanz zersetzte sich bei jedesmaligem Fractioniren unter Bromwasserstoffentwicklung ziemlich stark. In einem bei 20 mm Druck zwischen 150°—170° übergegangenem Destillat wurde folgender Gehalt an Brom gefunden.

1. 0,2825 gr Subst. lieferten 0,2514 gr AgBr.
2. 0,3205 „ „ „ 0,2807 „ „

Gefunden Br = I. 37,86 %

II. 37,27 %

Nimmt man auf Grund der bei der Darstellung des Bromides stattfindenden Bromwasserstoffentwicklung die Einwirkung des Broms auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff in der Weise an, dass nur Bromsubstitutionsproducte und keine Additionsproducte entstehen, so kommen für die Bildung des erhaltenen Bromids folgende Gleichungen in Betracht.

$$C_{12}H_{22} + 2\,Br = C_{12}H_{21}Br + HBr$$

$$C_{12}H_{22} + 4\,Br = C_{12}H_{20}Br_2 + 2\,HBr$$

Die Formel $C_{12}H_{21}Br$ verlangt 32,65 % Br.

$C_{12}H_{20}Br_2$ „ 49,39 % „

Bei der Vergleichung dieser der Theorie entsprechenden Zahlen mit den durch die Analysen gefundenen, er-

gibt sich, dass das untersuchte Bromid kein einheitlicher Körper war, sondern wahrscheinlicher aus einem Gemisch des einfachen und zweifachen Bromsubstitutionsproductes bestand.

Die Annahme, dass neben diesen Substitutionsproducten auch Additionsproducte entstanden sein könnten, erscheint aus dem Grunde sehr unwahrscheinlich, als bei der oben erwähnten Darstellung des Bromides schon nach Zusatz weniger Tropfen der Bromlösung relativ sehr viel Bromwasserstoff gebildet wurde.

Was nun noch die Einwirkung der anderen Halogene auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff betrifft, so habe ich dieselben nicht näher untersucht. — Freies Jod scheint ohne Einfluss zu sein. Jodwasserstoff dagegen, sowie auch Bromwasserstoff in Gestalt ihrer concentrirten wässrigen Lösungen liefern beim Erhitzen mit dem Kohlenwasserstoff in zugeschmolzenen Röhren Additionsproducte, die aber in Anbetracht der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung keiner näheren Untersuchung unterworfen wurden.

β. Reduction des ungesättigten Kohlenwasserstoffs.

Zur Untersuchung des Verhaltens des ungesättigten Kohlenwasserstoffs Reductionsmitteln gegenüber, versuchte ich zunächst die Einwirkung nascirenden Wasserstoffs.

Zu diesem Zweck wurde eine ätherische Lösung des Kohlenwasserstoffs in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen über Wasser geschichtet und nun nach und nach die berechnete Menge Natrium (2 Atome) eingetragen. Nachdem die Reaction vollendet, wurde die ätherische Lösung abgehoben, der Aether abdestillirt und der dann bleibende Rückstand nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kalium über Natrium destillirt. Hierbei ging Alles inner-

halb derselben Grenzen (zwischen 183°—186°) wie der ursprünglich angewandte Kohlenwasserstoff über. Das Destillat schien also nur aus unveränderter Substanz zu bestehen, was auch, wie folgende Analysen zeigen, in der That der Fall war.

1. 0,1026 gr Subst. lieferten 0,3228 gr CO_2 u. 0,1282 gr H_2O.
2. 0,1378 „ „ „ 0,4330 „ „ „ 0,1670 „ „

Früher gefunden für $C_{12}H_{22}$ im Mittel	Jetzt gefunden I.	II.
C = 85,90 %	C = 85,81 %	85,69 %
H = 13,39 %	H = 13,87 %	13,46 %
99,29 %	99,68 %	99,15 %

Wendet man zur Reduction des ungesättigten Kohlenwasserstoffs ein stärker wirkendes Reductionsmittel, wie rauchende Jodwasserstoffsäure, an und erhitzt denselben damit längere Zeit in zugeschmolzenen Röhren auf 230° —250°, so findet, wie nachfolgender Versuch zeigt, Reduction statt. Auf diese Weise erhält man nach dem Oeffnen der Röhren ein leicht bewegliches, durch freies Jod schwach dunkelgefärbtes Oel, das nach dem Abscheiden von der Jodwasserstoffsäure zunächst mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge gewaschen wurde. Zur vollständigen Entfernung etwa noch vorhandener Jodverbindungen war es nöthig, obiges Oel öfters mit concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salpetersäure zu schütteln und diese Operation nach jedesmaliger Entfernung des abgeschiedenen Jods mit Wasser und einigen Tropfen Natronlauge so lange zu wiederholen, als noch eine Jodreaction auftrat. Dann wurde das nunmehr jodfreie Oel zunächst gut mit Wasser gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann schliesslich mehrmals über Natrium destillirt. Das Ganze ging hierbei zwischen 180°—200° über.

Eine genauere Fractionirung und Bestimmung des Siedepunktes konnte leider der geringen Menge der zu Gebote stehenden Substanz halber nicht ausgeführt werden.

Das zwischen 180°—200° übergegangene Destillat stellte eine dünnflüssige, schwach riechende Flüssigkeit dar, welche beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure vollkommen unverändert blieb, also ohne Zweifel ein gesättigter Kohlenwasserstoff sein musste. Wie das Folgende zeigt, bestätigen auch nachstehende Analysen diese Annahme vollkommen.

1. 0,1104 gr Subst. lieferten 0,3444 gr CO_2 u. 0,1472 gr H_2O
2. 0,1158 „ „ „ 0,3587 „ „ „ 0,1544 „ „

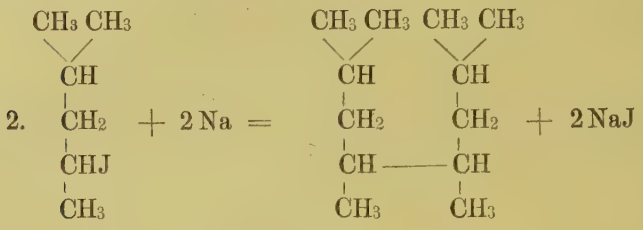
	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{12}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$	I.	II.
C =	85,71 %	84,70 %	85,07 %	84,48 %
H =	14,29 %	15,30 %	14,81 %	14,82 %
	100,00 %	100,00 %	99,88 %	99,30 %

Aus den gesammten Resultaten der beiden Reductionsversuche geht also hervor, dass nascirender Wasserstoff auf den ungesättigten Kohlenwasserstoff nicht einwirkt, dass hingegen rauchende Jodwasserstoffsäure denselben gemäss folgender Gleichung reducirt.

$$C_{12}H_{22} + 4H = C_{12}H_{26}.$$

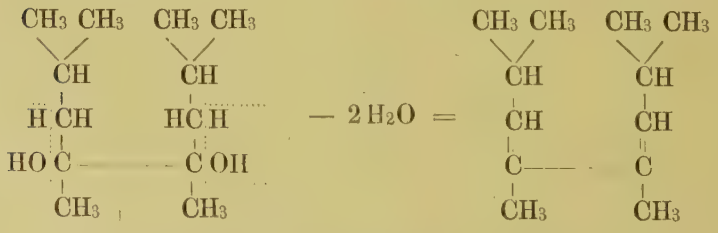
Ein anderer gesättigter Kohlenwasserstoff der Formel $C_{12}H_{26}$, dessen Darstellung behufs Vergleichung mit dem oben durch Reduction aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff erhaltenen, sowohl für die Kenntniss der Constitution des letzteren, als auch indirect für die des ungesättigten Kohlenwasserstoffs selbst, von grosser Wichtigkeit sein könnte,

liesse sich leicht aus dem Jodür des Isobutylmethylcarbinols mittelst Natrium erhalten.



Wie schon aus der Structurformel dieses Kohlenwasserstoffs ersichtlich, entspricht dieselbe genau der Formel des eingangs erwähnten Isobutylmethylpinakons, nur mit dem Unterschiede, dass hier an Stelle der beiden Pinakonhydroxylgruppen zwei Wasserstoffatome stehen.

Wenn daher bei der Behandlung des Isobutylmethylpinakons mit verdünnter Schwefelsäure[1]) der ungesättigte Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ (z. B. gemäss folgender Gleichung) ohne moleculare Umlagerung aus ersterem entstanden ist, so würde auch dessen Structur der des Pinakons in gewisser Beziehung ähnlich geblieben sein.



Bei der Reduction eines solchen ungesättigten Kohlenwasserstoffs wäre dann ein gesättigter Kohlenwasserstoff darstellbar, der mit dem nach der oben gegebenen Reaction

---

[1]) Vergl. p. 12.

aus dem Isobutylmethylcarbinjodür zu erhaltenden Kohlenwasserstoff identisch sein müsste. — Die Identität beider Körper liesse sich vielleicht durch Vergleichung der Siedepunkte und der Eigenschaften nachweisen.

Zur Gewinnung dieses anderen gesättigten Kohlenwasserstoffs der Formel $C_{12}H_{26}$ diente das bei der Darstellung des Isobutylmethylpinakolins als Nebenproduct erhaltene Isobutylmethylcarbinol. Dasselbe wurde zunächst mehrmals destillirt und der dann zwischen 130° — 132° übergehende Theil durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in das Jodür übergeführt. Zur Entfernung etwa unverändert gebliebenen Carbinols unterwarf ich das entstandene Reactionsprodukt nach vorherigem Waschen mit Wasser und Trocknen über kohlensaurem Kalium der Destillation. Unter schwacher Zersetzung ging hierbei fast Alles zwischen 155° —159° über. Nachdem mir einige in dieser Fraction ausgeführte Jodbestimmungen die Reinheit der Substanz in genügendem Maasse bewiesen hatten, wurde dieses Jodür in Aether gelöst, und diese Lösung längere Zeit mit einem Ueberschuss fein zerschnittenen Natriums in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben erhitzt. Nachdem alles Jodür zersetzt, wurde aus dem Oelbade abdestillirt und das Destillat nach Verjagung des Aethers fractionirt. Der weitaus grössere Theil ging hierbei zwischen 182° — 186° über und stellte derselbe ein leichtbewegliches Oel dar, welches beim Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure und concentrirter Salpetersäure sich nicht veränderte. Aus dieser Fraction konnte nach einigem Destilliren ein bei 184° constant übergehender Körper erhalten werden, der, wie folgende Analysen zeigen, unzweifelhaft der erwartete Kohlenwasserstoff der Formel $C_{12}H_{26}$ war.

1. 0,1215 gr Subst. lieferten 0,3767 gr CO_2 u. 0,1648 gr H_2O
2. 0,1063 „ „ „ 0,3286 „ „ „ 0,1450 „ „

Berechnet für $C_{12}H_{26}$	Gefunden I.	II.
C = 84,70 %	C = 84,55 %	84,31 %
H = 15,30 %	H = 15,07 %	15,15 %
100,05 %	99,62 %	99,46 %

Die anfangs gehegte Absicht, diesen gesättigten Kohlenwasserstoff mit dem durch Reduction aus dem ungesättigten Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{22}$ erhaltenen gesättigten Kohlenwasserstoff zu vergleichen, gab mir leider nicht den gewünschten Erfolg, indem, wie bereits früher erwähnt, die mir zu Gebote stehende Quantität des letzteren keine genaue Fractionirung und somit auch keine Vergleichung der Siedepunkte zuliess. Das Aufsuchen anderer charakteristischer Eigenschaften, die einen Vergleich beider Körper ermöglichten, hatte ebenfalls ein negatives Resultat.

Die Frage, ob beide Kohlenwasserstoffe identisch sind, muss somit noch unentschieden bleiben.

γ. Oxydation des ungesättigten Kohlenwasserstoffs.

Um betreffs Aufklärung der Constitution des ungesättigten Kohlenwasserstoffs einige weitere Anhaltspunkte zu haben, schien es zunächst noch von grosser Wichtigkeit, die Oxydationsproducte desselben einer näheren Untersuchung zu unterwerfen. Als Oxydationsmittel diente Chromsäuregemisch, und geschah die Ausführung nachstehenden Versuchs genau nach der bereits bei der Oxydation des Isobutylmethylpinakolins näher beschriebenen Methode.

Die Reaction, welche auch in diesem Falle unter Entweichen beträchtlicher Mengen von Kohlensäure sehr langsam vor sich ging, war erst nach circa 8tägigem Kochen vollendet. Das Ganze wurde dann der Destillation unterworfen und der Rückstand sowie auch das Destillat auf

organische Säuren geprüft. Die Untersuchung des ersteren hatte ein negatives Resultat; das Destillat dagegen enthielt neben oben auf schwimmendem unverändert gebliebenen Kohlenwasserstoff deutlich nachweisbare Quantitäten von Fettsäuren. Dieselben wurden mit Calciumcarbonat neutralisirt, die Lösung der Calciumsalze durch Eindampfen concentrirt und dann mit Silbernitrat fractionirt gefällt. Die so erhaltenen Silbersalze lieferten beim Befeuchten mit verdünnter Schwefelsäure reinen Essigsäuregeruch und zeigten nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser folgenden Silbergehalt:

Fraction I.

1. 0,1069 gr Ag Salz lieferten 0,0687 gr Ag.
2. 0,0954 „ „ „ 0,0612 „ „

Fraction II.

3. 0,1333 gr Ag Salz lieferten 0,0861 gr Ag.
4. 0,0967 „ „ „ 0,0625 „ „

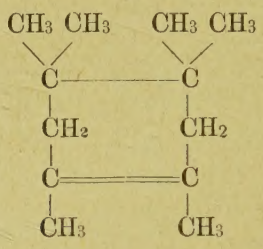
Berechnet für $C_2H_3AgO_2$	Gefunden
Ag = 64,67 %	1. Ag = 64,26 %
	2. „ = 64,15 %
	3. „ = 64,59 %
	4. „ = 64,63 %.

Es war daher ausser Essigsäure augenscheinlich keine andere Fettsäure entstanden. Der ungesättigte Kohlenwasserstoff zerfällt somit bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch gerade auf in Kohlensäure und Essigsäure.

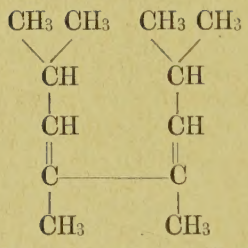
Aus diesem, wie auch aus den Resultaten der früher erwähnten Versuche, einen sicheren Schluss über die Constitution des ungesättigten Kohlenwasserstoffs zu ziehen, ist nicht möglich. Es bleibt immer noch, wenn man nicht ähnlich der Bildung der Pinakoline aus den Pinakonen auch hier bei der Entstehung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs aus dem Isobutylmethylpinakon eine innere

Atomverschiebung annimmt, je nach der molecularen Stellung der beiden Wasserstoffatome, welche unter dem Einfluss der verdünnten Schwefelsäure mit den Pinakonhydroxylgruppen abgespalten werden, die Wahl zwischen folgenden Formeln übrig:

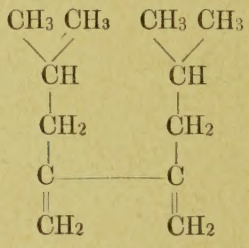
I.



II.



III.



Die erstere der Formeln trägt den bereits eingangs erwähnten Vermuthungen Rechnung, dass die Ursache der Bildung des ungesättigten Kohlenwasserstoffs scheinbar nur den tertiären Wasserstoffatomen der im Pinakon enthaltenen Isobutylgruppen zuzuschreiben ist. Ob diese Annahme in Wirklichkeit zutrifft, kann, wenn dieselbe auch durch die allgemeinen Erfahrungen, dass tertiär gebundene Wasserstoffatome in organischen Verbindungen zumeist eine grössere Labilität als primär oder auch secundär gebundene zeigen, unterstützt ist, aus dem Verlauf dieser Untersuchung leider nicht nachgewiesen werden.

Zum Schlusse seien die bei vorliegender Arbeit erzielten Hauptresultate kurz zusammengefasst.

1. Bei der Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf Isobutylmethylketon $C_6H_{12}O$ entsteht nach der für die Darstellung der Pinakone allgemein gültigen Reaction neben relativ grossen Mengen Isobutylmethylcarbinols $C_6H_{14}O$ das Isobutylmethylpinakon $C_{12}H_{26}O_2$.

2. Durch Spaltung dieses Pinakons mit verdünnter Schwefelsäure erhält man den bisher an allen Körpern dieser Art gemachten Erfahrungen entgegen unter Austritt von Wasser nicht allein das diesem Pinakon entsprechende Isobutylmethylpinakolin $C_{12}H_{24}O$, sondern merkwürdigerweise auch einen ungesättigten Kohlenwasserstoff der Formel $C_{12}H_{22}$.

3. Beide Spaltungsproducte werden durch Einwirkung der verdünnten Säure gemäss folgenden Gleichungen in primärer Reaction aus dem Isobutylmethylpinakon gebildet.

$C_{12}H_{26}O_2 - H_2O = C_{12}H_{24}O$ Pinakolin

$C_{12}H_{26}O_2 - 2\ H_2O = C_{12}H_{22}$ Kohlenwasserstoff.

Das Isobutylmethylpinakolin liefert bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure keinen Kohlenwasserstoff.

4. Betreffs der Frage über die Constitution des Isobutylmethylpinakolins und des ungesättigten Kohlenwasserstoffs kann hier nur erwähnt werden, dass die zu diesem Zweck ausgeführten Untersuchungen noch nicht den gewünschten Erfolg hatten, um in dieser Beziehung ein sicheres Urtheil fällen zu können.

Vorliegende Arbeit bietet in ihren Ergebnissen einen neuen sehr interessanten Beitrag zur Kenntniss der Pinakone complicirterer Structur — d. h. speciell zu derem Verhalten verdünnten Säuren gegenüber. Sie liefert ferner das erste Beispiel, durch welches die Möglichkeit der Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n-2} aus den Pinakonen gegeben ist.